

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①1 **DE 3327394 A1**

⑤1 Int. Cl. 3:
B01D 11/04
C 01 B 25/238
C 01 G 11/00

②1 Aktenzeichen: P 33 27 394.4
②2 Anmeldetag: 29. 7. 83
④3 Offenlegungstag: 14. 2. 85

DE 3327394 A1

⑦1 Anmelder:
Chemische Fabrik Budenheim Rudolf A. Oetker, 6501
Budenheim, DE

U.S. 4,492,680

⑥1 Zusatz zu: P 32 18 599.5

⑦2 Erfinder:
Frankenfeld, Klaus, Dr., 6257 Hünfelden, DE;
Ruschke, Peter, Dr., 6501 Budenheim, DE; Eich,
Gerhard, 6507 Ingelheim, DE

⑤6 Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:

DE-OS	32 18 599
DE-OS	32 12 675
DE-OS	32 09 183
DE-OS	32 02 658
DE-OS	31 42 666
DE-OS	31 34 847
GB	10 53 929
GB	10 43 825
US	34 41 372
US	32 58 307
EP	00 94 630

⑤4 Verfahren zum Entfernen von Cadmium aus sauren, insbesondere P_2O_5 -haltigen Lösungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Cadmium aus sauren, insbesondere P_2O_5 -haltigen Lösungen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Hilfe langkettiger Amine oder deren Salze in organischer Lösung in Gegenwart von Halogeniden. Cadmium in der organischen Phase wird mit einer wäßrigen Salzlösung reextrahiert. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders für die Cadmiumextraktion konzentrierter, stark saurer Lösungen.

DE 3327394 A1

29.07.83

3327394

Chemische Fabrik Budenheim
Rudolf A.Oetker

Budenheim, den 25.7.1983

Patentansprüche

- ① Verfahren nach P 32 18 599.5 zum Entfernen von Cadmium-Ionen aus sauren, insbesondere P_2O_5 -enthaltenden Lösungen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß man die saure, insbesondere P_2O_5 enthaltende Lösung in Gegenwart von Halogeniden mit langkettigen Aminen und/oder deren Salzen gelöst in einem organischen Lösungsmittel in Kontakt bringt, die wä ß r i g e saure, insbesondere P_2O_5 enthaltende Lösung von der organischen Phase abtrennt, die isolierte organische Cadmium-Ionen enthaltende Phase mit einer wä ß r i g e n Lösung so in Kontakt bringt, daß die Cadmium-Ionen von der wä ß r i g e n Phase reextrahiert werden.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1) d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß man als Halogenide lösliche Chloride in Form von Salzsäure oder deren Salze einsetzt.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1) und 2), d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß man als Extraktionsmittel langkettige primäre, sekundäre, tertiäre und quaternäre Alkylamine mit einer Kettenlänge von 6 - 18 C-Atomen im Alkylrest einsetzt.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1) - 3), d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß man die Aminsalze in Form ihrer Halogenide, Sulfate, Phosphate und Polyphosphate einsetzt.

--

3327394

- 2 -

- 5) Verfahren nach Anspruch 1) - 4), d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man die Amine und/oder
deren Salze in einem mit Wasser und Phosphorsäure nicht
mischbaren organischen Lösungsmittel löst.
- 6) Verfahren nach Anspruch 1) - 5), d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man zur Reextraktion
wäßrige Lösungen der Salze der Sauerstoffsäuren ver-
wendet.

29.07.83

3327394

- 3 -

Chemische Fabrik Budenheim
Rudolf A.Oetker

Budenheim, den 25.7.1983

Verfahren zum Entfernen von Cadmium aus sauren, insbesondere

P₂O₅ - haltigen Lösungen

Zusatzanmeldung zu P 32 18 599.5

Die vorliegende Erfindung beschreibt eine Variante zu der
Hauptanmeldung P 32 18 599.5

" Verfahren zum Entfernen von Cadmium aus sauren, insbesondere
P₂O₅ - haltigen Lösungen ".

Die Aufgabenstellung und der Stand der Technik sind bereits
in der Hauptanmeldung ausführlich dargestellt. Zwischen-
zeitlich sind jedoch weitere Anmeldungen zu dem Problem be-
kannt geworden.

Nach der EP 0070 415 ist es möglich, mit Hilfe von wasserunlöslichen Diestern der Dithiophosphorsäure Cadmium zu extrahieren. Diese Ester werden noch nicht kommerziell in größeren Mengen hergestellt. Die Erfinder schlagen unter anderem als vorteilhafte Verfahrensweise eine Reextraktion der cadmiumhaltigen Diesterphase mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure vor. Damit werden in einem großtechnischen Prozeß erhebliche Kosten verursacht.

Die EP 0078 051 beschreibt ein Extraktionsverfahren zur Abtrennung von Cadmium aus Phosphorsäure, die durch den Salpetersäureaufschluß gewonnen wurde. Es werden ähnlich der EP 0070 415 Dialkyldithiophosphorsäureester eingesetzt. Darüber hinaus werden noch Dithiophosphonsäureester und Dithiophosphinsäuren beansprucht. Als Nachteil des Verfahrens wird von den Erfindern die mögliche Oxidierbarkeit dieser phosphorhaltigen Extraktionsmittel gesehen, die durch die Anwesenheit saurer, stark nitrathaltiger Lösungen verursacht werden kann.

Die DE-OS 31 34 847 A 1 beschreibt ein Verfahren zur Gewinnung cadmiumfreier Rohphosphorsäure. Nach diesem Verfahren werden Rohsäuren, die durch den Aufschluß mit Salpetersäure hergestellt wurden, in ihrem Cadmiumgehalt abgereichert. Als Fällungsreagenz dient Schwefelwasserstoff. Damit eine

CdS-Fällung stattfinden kann, ist eine Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak erforderlich. Die notwendigen Mengen werden mit 4 - 5 Mol NH_3 /Mol P_2O_5 angegeben. Weiterhin treten bei der praktischen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erhebliche Schwierigkeiten bei der Abtrennung des Cadmiumsulfides auf.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man Rohphosphorsäuren in Gegenwart geringer Mengen an Halogeniden mit langkettigen Aminen oder deren Salzen unterschiedlicher Säuren durch Flüssig-Flüssig-Extraktion entcadmieren kann.

Es ist im Gegensatz zu der Arbeitsweise nach der Hauptanmeldung nicht mehr erforderlich, daß das Halogenid des langkettigen Amins in der organischen Lösungsmittelphase gelöst ist. Für den Fachmann ist dieses Verhalten überraschend, weil Rohsäuren verschiedene Mineralsäuren wie z.B. Schwefelsäure, Fluorwasserstoffsäure und Hexafluorokieselsäure enthalten, die die Extraktionsgleichgewichte stören können. Andererseits sind darin viele Metallkationen wie Magnesium, Calcium, Eisen, Vanadium etc. gelöst, die gegenüber der Cadmiumkonzentration im größeren Überschuß vorliegen. Dadurch wird eine selektive Komplexierung durch das Extraktionsmittel naturgemäß erschwert. Nicht zuletzt weist das Phosphatanion selbst eine starke Komplexwirkung auf.

Aus dem Überraschenden Verhalten erwächst ein technischer Vorteil. Die separate Herstellung des Extraktionsreagenzes ist nicht mehr erforderlich. Diese Verfahrensstufe kann entfallen.

Zur Durchführung des Verfahrens wird die geklärte rohe Phosphorsäure mit einem P_2O_5 -Gehalt zwischen 5 und 65 % mit Halogeniden versetzt. Bei Gegenstromverfahrensweise können sie an beliebigen Stellen der Phosphorsäure zuge-mischt werden. Dadurch wird es möglich, den Extraktions-prozess noch effektiver zu gestalten und den natürlichen Halogenidgehalt der Rohphosphorsäure für den Extraktions-prozess auszunutzen.

Vorzugsweise werden lösliche Chloride eingesetzt. Es kann auch mit Salzsäure gearbeitet werden. Die Chloridgehalte sollten sich zwischen 50 ppm und 1 % bezogen auf Säure be-wegen. Die Obergrenze ist noch weiter heraufsetzbar, jedoch verringern höhere Chloridgehalte die Cadmiumextraktionsrate erheblich. Höhere Chloridgehalte führen darüber hinaus zu einer Kontamination der Säure. Vorzugsweise werden Chlorid-gehalte von 100 ppm bis 2500 ppm bezogen auf Säure einge-setzt. Vorhandene Chloridgehalte der Rohsäure werden darauf angerechnet, so daß in bestimmten Fällen kein weiterer Chloridzusatz erforderlich ist. Anstelle von Chloriden können Bromide oder Jodide verwendet werden. Fluoride sind unwirksam.

Durch die Verwendung der Sulfat-, Phosphat- und Polyphos-phatsalze der langkettigen Amine für die Cadmium-Extraktion an den mit Halogenid versetzten Rohphosphorsäuren wird eine technische Möglichkeit zur Kombination mit anderen Metall-extraktionsverfahren, insbesondere mit Uranextraktionsverfahren geschaffen.

Die deutschen Patentschriften DE 29 52 475 und DE 29 52 476 beschreiben Verfahren zur Urangewinnung aus Phosphorsäure

- 7 -

mit Hilfe von langkettigen Alkylaminpolyphosphat-Verbindungen, gelöst in einem inerten organischen Lösungsmittel. Die aus diesen Prozessen ablaufende Phosphorsäure ist zwar uranfrei, enthält aber noch die ursprüngliche Menge an Cadmium. Diese Säure wird mit Halogenidionen versetzt. Das ablaufende uranentladene organische Lösungsmittel aus dem Uranprozess wird in dem sich anschließenden erfindungsgemäßen Extraktionsprozess für die Entfernung des Cadmiums aus der genannten Phosphorsäure benutzt.

Andererseits ist es auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren vor der Uranextraktion zu betreiben. Diese Kombination wird bevorzugt, wenn die Rohphosphorsäure einen hohen natürlichen Chloridgehalt aufweist.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise wie folgt beschrieben durchgeführt:

Nach der Halogenidzugabe wird die geklärte Phosphorsäure mit der Lösung eines langkettigen Amins in einem inerten Lösungsmittel in Kontakt gebracht und in einer Mischapparatur einer Flüssig-Flüssig-Extraktion unterzogen. Als geeignete Amine kommen wasserunlösliche primäre, sekundäre, tertiäre und quaternäre Amine in Frage. Vorzugsweise werden tertiäre Amine eingesetzt, deren organischen Reste aus octyl-, decyl- oder dodecyl-Gruppen bestehen. Als Lösungsmittel werden bevorzugt unpolare, hochsiedende Stoffe eingesetzt, die das Amin, verschiedene Aminsalze und die extrahierte Metallverbindung lösen. Kerosinfraktionen, die zur Löslichkeitserhöhung mit polaren Stoffen wie Octanol, Decanol oder Nonylphenol versetzt worden waren, haben sich besonders bewährt. Das Lösungsmittel ist jedoch unkritisch, so daß auch Aromaten,

halogenierte Kohlenwasserstoffe und leichtsiedende Stoffe im Bedarfsfall eingesetzt werden können. Das Amin kann im Lösungsmittel in einem weiten Konzentrationsbereich gelöst sein. Gehalte von 1 - 5 % sind vorzuziehen. Lösungen mit einem Amingehalt von 2 % haben sich bestens bewährt.

Es ist zweckmäßig, die Extraktion in Mixer-Settler-Batterien im Gegenstrom vorzunehmen. Je nach Menge des Cadmiums und des Amins ist eine bestimmte Anzahl Stufen erforderlich. Der Prozeß kann so geführt werden, daß man mit 2 - 8 Extraktionsstufen Cadmium im gewünschten Maß abreichert. Das Verhältnis von organischer Phase zur Säurephase richtet sich nach dem Cadmiumgehalt und der Art der Rohphosphorsäure. Phasenverhältnisse (m/m) zwischen 1 : 20 (O:A) und 1 : 1 genügen praktisch allen Anforderungen. Die Extraktion ist auch mit davon abweichenden Phasenverhältnissen durchführbar.

Das Verfahren wird normalerweise bei Raumtemperatur angewendet; ohne Probleme kann die Extraktion zwischen 10 und 80°C durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf alle Phosphorsäuren, die nach dem Schwefelsäureaufschluß gewonnen werden, angewendet werden. Für den Fachmann war es völlig überraschend, daß die Extraktionsrate mit wachsendem P_2O_5 -Gehalt in der Säure ansteigt, ein Maximum wurde nicht festgestellt.

Hohe Chlorid- und Amingehalte führen dazu, daß neben Cadmium noch andere Metalle mitextrahiert werden, so z.B. Zink, Kupfer und Eisen. Durch eine optimierte Prozeßführung, die für jede Säure speziell festgelegt werden muß, werden parallel extrahierte Komponenten weitgehend unterdrückt.

29.07.88

3327394

- 9 -

Zur Minimierung des Chloridgehaltes im Phosphorsäure-Raffinatstrom wird zweckmäßig soviel Amin mit der organischen Phase im Gegenstrom eingespeist, wie es der stöchiometrischen Zusammensetzung als Hydrochlorid entspricht. Aminüberschüsse dienen dem gleichen Zweck und sind auch einsetzbar.

Nach der Extraktion wird die entcadmierte Säure der geplanten Verwendung zugeführt, die organische Phase, die Cadmium enthält, wird zur Gewinnung des Schwermetalls mit einer wäßrigen Salzlösung reextrahiert. Dabei bildet sich einerseits in der organischen Phase das freie Amin zurück, so daß diese Phase für einen neuen Extraktionszyklus zur Verfügung steht. Andererseits enthält die wäßrige Salzlösung das gesamte Cadmium in einer solchen Konzentration, daß es nach der Phasentrennung auf bekanntem Weg ausgefällt und abgetrennt werden kann. Die Einzelheiten für die Durchführung der Reextraktion sind in der Hauptanmeldung vorbeschrieben.

Folgende Beispiele illustrieren das erfindungsgemäße Verfahren, ohne den Gegenstand der Erfindung darauf zu beschränken:

Beispiel 1

Eine Phosphorsäure, die nach dem Naßverfahren aus Togo-Phosphaterz hergestellt, geklärt und aufkonzentriert worden war, hatte folgende Analysendaten:

P_2O_5	=	52,6	%
H_2SO_4	=	4,4	%
HF	=	0,7	%
HCl	=	0,008	%
Fe	=	1,1	%
Al	=	0,5	%
Cr	=	0,2	%
Mg	=	0,09	%
Cu	=	0,01	%
Cd	=	60	ppm

Die Säure wurde mit so viel Chloridionen versetzt, daß sie im Einlauf zur vierstufigen Gegenstromextraktion ein HCl-Gehalt von 0,042 % hatte.

Zur Entfernung des Cadmiums wurde diese Säure über die Zeitspanne einer Woche kontinuierlich in der Gegenstromextraktionsanlage mit einer organischen Phase behandelt, die folgende Zusammenstellung hatte:

95 %	aliphat. Kohlenwasserstoff
2 %	Nonylphenol
3 %	Tridodecylamin

Die Extraktion wurde im Phasenverhältnis 1 : 5 (m/m) betrieben. Nach dem Trennen der Phasen wurde die organische Phase mit einer wäßrigen Lösung, bestehend aus einer 5%igen Natriumsulfatlösung im Phasenverhältnis 10 : 1 (m/m) kontinuierlich in einer dreistufigen Flüssig/Flüssig-Gegenstromextraktionsanlage behandelt. Die ablaufende organische Phase wurde kontinuierlich als leichte Phase in die erste Extraktionsstufe des Verfahrens rezirkuliert.

Die ablaufende behandelte Phosphorsäure hatte die Analysendaten:

P_2O_5	=	52,6 %
H_2SO_4	=	4,4 %
HF	=	0,7 %
HCl	=	0,005%
Fe	=	1,1 %
Al	=	0,5 %
Cr	=	0,2 %
Mg	=	0,09 %
Cu	=	0,01 %
Cd	=	1 ppm

Die anfallende wäßrige Reextraktionslösung, die das gesamte Cadmium aus der Phosphorsäure enthielt, wurde chargenweise mit einer 10%igen Sodalösung neutralisiert, das Cadmium als Carbonat ausgefällt, abfiltriert und deponiert. Das ablaufende Filtrat hatte einen pH-Wert von 9,8, der Cd-Gehalt war < 1 ppm.

Beispiel 2

Eine Filtersäure, die nach dem Naßverfahren aus marokkanischem Phosphaterz hergestellt war, enthielt

P_2O_5	=	29,7	%
H_2SO_4	=	2,8	%
HF	=	2,9	%
HCl	=	0,028	%
Fe	=	0,21	%
Al	=	0,26	%
Cr	=	0,026	%
Mg	=	0,38	%
Cd	=	19	ppm

Die Filtersäure wurde mit so viel Chloridionen versetzt, daß der HCl-Gehalt in der einlaufenden Säure 440 ppm betrug.

Aus dieser Säure wurde kontinuierlich in der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise das vorhandene Cadmium extrahiert und weiterverarbeitet. Im Gegensatz zu Beispiel 1 wurde als organische Phase eine Lösung bestehend aus

98,0 % aromat.Kohlenwasserstoff
2,0 % Trioctylamin

für die Extraktion des Cadmiums benutzt. Die Extraktion wurde im Phasenverhältnis 1 : 7 (m/m) durchgeführt. Nach der Extraktion war der Cadmiumgehalt der Säure auf 1 ppm abgesenkt.

Die Reextraktion der beladenen organischen Phase und die Weiterverarbeitung des Reextraktes erfolgten nach den in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweisen.

